
КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ
РЕСУРСНЫХ ВИДОВ

УДК 582.29:541.27:615.322

СОДЕРЖАНИЕ МАКРО-, МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И АНТИОКСИДАНТОВ
В ЛИШАЙНИКЕ *DERMATOCARPON MINIATUM* (VERRUCARIACEAE)© 2019 г. Н. А. Голубкина¹*, В. А. Лапченко², Е. В. Лапченко²¹ФГБНУ “Федеральный научный центр овощеводства”, поселок ВНИИССОК,
Московская область, Россия²ФГБУН “Карадагская научная станция им. Т.И. Вяземского — природный заповедник РАН”,
Республика Крым, Россия

*e-mail: segolubkina45@gmail.com

Поступила в редакцию 07.12.2018 г.

После доработки 21.01.2019 г.

Принята к публикации 17.04.2019 г.

Целью работы явилась оценка уровней накопления макро-, микроэлементов и антиоксидантов *Dermatocarpion miniatum* и сравнение указанных показателей с соответствующими данными для эпигейных видов лишайников *Cladonia convoluta*, *C. rangiformis*, эпифитного лишайника *Evernia prunastri* и некоторых видов высших сосудистых растений Государственного природного заповедника “Карадагский”. Впервые установлена высокая аккумулярующая способность дерматокарпона красноватого для В, Cu, K, P, I и Se (23–30; 15–19; 6300–7900; 1900–2400; 7–9 и 0.30–0.45 мг/кг с.м. соответственно). Показаны более высокие уровни антиоксидантной активности *Dermatocarpion miniatum* по сравнению с эпигейными видами: *Cladonia convolute* и *C. rangiformis*. Содержание полифенолов во всех исследованных образцах лишайников, включая образцы дерматокарпона красноватого, отличалось малой вариабильностью и было в 1.6–2.8 раз ниже, чем в образцах сосудистых растений из того же местообитания. Показано, что содержание фотосинтетических пигментов убывает в ряду: *Evernia prunastri* > *Dermatocarpion miniatum* > *Cladonia rangiformis* > *C. convoluta*. Полученные результаты открывают новые возможности практического использования дерматокарпона красноватого как в традиционной медицине, так и экологическом мониторинге.

Ключевые слова: дерматокарпон красноватый, лишайники, сосудистые растения, элементный состав, антиоксиданты

DOI: 10.1134/S0033994619030075

Большинство лишайников представляют собой симбиоз гетеротрофных грибов — в основном представителей Ascomycota и цианобактерий или фотоавтотрофных водорослей (Chlorophyta, Xanthophyta и др.) [1]. В наземных экосистемах представлены практически все эколого-субстратные группы лишайников — эпифитные, эпигейные, эпиксильные. На скалах вдоль побережья моря зачастую поселяются эпилитные галофильные виды, а на камнях вблизи пресноводных водоемов, родников, рек, ручьев и озер [2] — эпилитные, гигро- или гидрофильные виды лишайников. Значительное число видов лишайников, связанных с водными экосистемами, относятся к семейству Verrucariaceae и представлены в основном микролишайниками. Дерматокарпон красноватый *Dermatocarpion miniatum* (L.) W. Mann макролишайник из семейства веррукариевых (порядок Verrucariales, класс Eurotiomycetes, отдел Ascomycota) и рода *Dermatocarpion*, насчитывающему около 80 видов. Представители рода дерматокарпона, включая



Рис. 1. *Dermatocarpon miniatum* (L.) W. Mann. на камне в 20–30 м от кромки моря около родника в Долине роз (Государственный природный заповедник “Карадагский”).

Fig. 1. *Dermatocarpon miniatum* (L.) W. Mann. on a rock 20–30 m away from the sea edge near the spring in the Valley of Roses (Karadag nature reserve).

дерматокарпон красноватый, очень часто произрастают на скалах и валунах в непосредственной близости к водотокам.

Dermatocarpon miniatum встречается в северной части земного шара — в Европе, Азии, Сев. Африке, Сев. Америке и Гренландии [2]. В России дерматокарпон красноватый довольно распространенный представитель этого рода в горных регионах. Произрастает на гранитных и известняковых скалах от кальциевых сланцев до известняков и доломита во влажных местообитаниях. Это типичный эпилитный лишайник, у которого слоевище развивается на поверхности каменистого субстрата. Встречается на песчанике, заселяет вертикальные поверхности камней со значительным увлажнением (рис. 1).

Из 80 известных видов дерматокарпона в традиционной медицине широко используется 52 вида [3]. В Китае дерматокарпон красноватый применяют при высоком артериальном давлении, в качестве диуретического, противоглистного средства. Используют для улучшения пищеварения, против вздутия живота и при плохом питании детей [4]. Выявлены антимикробные и антиоксидантные свойства метанольных экстрактов дерматокарпона красноватого [5]. Для оценки уровня загрязнения воздуха дерматокарпон красноватый до настоящего времени не использовали, а особенности содержания в нем макро- и микроэлементов практически не изучены.

Целью настоящей работы была оценка уровней накопления макро-, микроэлементов и антиоксидантов дерматокарпоном красноватым в сравнении с соответствующими показателями для эвернии сливовой, кладонии свернутой и кладонии оленергой, а также некоторых видов сосудистых растений, произрастающих в Государственном природном заповеднике “Карадагский”.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Отбор проб и подготовка образцов для анализа

Образцы дерматокарпона красноватого, а также эвернии сливовой *Evernia prunastri* (L.) Ach, кладонии свернутой *Cladonia convolute* (Lam.) Anders и кладонии оленергой

гой *Cladonia rangiformis* Hoffm. собирали в Долине роз Государственного природного заповедника “Карадагский” между хребтом Магнитный и хребтом Хоба-Теле в 20–30 м от моря в мае–первой декаде июня 2018 г. (44°93′61″ N, 35°23′33″ E). Определение лишайников выполнено по общепринятым лишайнологическим методикам. Дополнительно для идентификации образцов использовали определители и справочную литературу [6–10]. Для проведения анализов образцы лишайников (по 5–8 талломов) очищали от частиц субстрата и высушивали при комнатной температуре до постоянного веса и гомогенизировали.

Содержание селена

Содержание селена устанавливали микрофлуориметрически по методу, описанному ранее для биологических тканей и жидкостей [11]. Метод включает мокрое сжигание гомогенизированных образцов смесью хлорной и азотной кислот, последующее восстановление Se^{+6} до Se^{+4} действием 6 N HCl и образование комплекса между Se^{+4} и 2,3-диаминонафталином. Расчет содержания селена осуществляли по интенсивности флуоресценции пиасоселенола в гексане при λ эмиссии 519 нм и λ возбуждения 376 нм. В работе использовали трехкратную повторность каждого определения. Достоверность результатов устанавливали, используя референс-стандарт — образец лиофилизированной белокочанной капусты с регламентированным содержанием селена 150 мкг/кг с. м. (Институт питания, Россия).

Элементный состав

Содержание Al, As, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, I, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Sr, V и Zn в гомогенизированных образцах лишайников устанавливали методом ИСП-МС на квадрупольном масс-спектрометре Nexion 300D (Perkin Elmer Inc., Shelton, CT 06484, США) в центре Биотической медицины (Москва).

В качестве внутреннего стандарта использовали ^{103}Rh . Расчеты осуществляли с использованием внешнего стандарта (Merck IV, multi-element standard solution), а также иодистого калия для калибровки на иод и стандартные растворы Perkin-Elmer для P, Si и V. Все стандартные кривые строили с использованием пяти различных концентраций. В целях контроля качества определения внутренние стандарты и референс-стандарты тестировали одновременно с исследуемыми образцами. В связи со следовыми количествами Hg в исследованных образцах эти данные не включали в описание результатов.

Полифенолы и антиоксидантная активность

Для сравнения антиоксидантной активности лишайников и высших сосудистых растений, произрастающих в Долине роз, также собирали листья следующих видов: зопник крымский (*Phlomis taurica* Hartwiss ex Bunge), мачок желтый (*Glaucium flavum* Crantz), астрагал колючковый (*Astragalus arnacantha* Bieb), ломонос виноградолистный (*Clematis vitalba* L.), репейничек лекарственный (*Agrimonia eupatoria* L.), зверобой продырявленный (*Hypericum perforatum* L.), виноград культурный (*Vitis vinifera* L.), жасмин кустарниковый (*Jasminum fruticans* L.), ежевика таврическая (*Rubus stauricus* Schlecht.), тутовник белый (*Morus alba* L.), лох узколистный (*Elaeagnus angustifolia* L.), груша лохостная (*Pyrus elaeagnifolia* Pall.), кизил обыкновенный (*Cornus mas* L.), фисташка туполистная (*Pistacia mutica* Fisch. Et Mey). Листья высушивали при комнатной температуре до постоянного веса и гомогенизировали.

Для определения уровня накопления полифенолов использовали колориметрический метод Фолина–Чиокалтеу [12]. Содержание полифенолов рассчитывали по калиб-

ровочной кривой, построенной по пяти концентрациям галловой кислоты (0–90 мкг/мл) в мг-эквивалентах галловой кислоты на 1 г сухой массы (мг-экв ГК/г с.м.).

Уровень антиоксидантной активности устанавливали по методу [13] титрованием 0.01 N раствора KMnO_4 в кислой среде этанольным экстрактом образцов. Восстановление KMnO_4 до бесцветного Mn^{+2} в этой реакции отражает количество антиоксидантов, растворенных в 70%-ном этаноле. Результаты выражали в мг-эквивалентах галловой кислоты/г сухой массы. Этот метод успешно использовали ранее для определения антиоксидантного потенциала *Ocimum basilicum* [14] и антиоксидантной активности сыворотки крови [15].

Фотосинтетические пигменты

Около 500 миллиграмм порошка лишайников (точная навеска) растирали в фарфоровой ступке с 10 мл этанола. Смесь количественно переносили в мерную колбу на 25 мл и доводили объем до метки этиловым спиртом. Экстракт перемешивали и фильтровали через складчатый фильтр. В полученном растворе определяли содержание фотосинтетических пигментов спектрофотометрически на спектрофотометре UNICO (USA). Расчет содержания хлорофиллов *a* и *b*, а также каротина определяли по формулам [16]:

$$\begin{aligned}Ch\ a &= 13.36A_{664} - 5.19A_{649}, \\Ch\ b &= 27.43A_{649} - 8.12A_{664}, \\C\ c &= \frac{1000A_{470} - 2.13Ch\ a - 97.632Ch\ b}{209},\end{aligned}$$

где *A* — величина поглощения, *Ch a* — хлорофилл *a*, *Ch b* — хлорофилл *b*, *C c* — каротин.

Содержание хлорофилла, каротина выражали в мг/кг с.м. В работе использовали трехкратную повторность

Статистический анализ

Статистическую обработку данных выполняли с использованием компьютерной программы Microsoft Excel XP, включающей описательную статистику и оценку достоверности различий по Стьюденту. Достоверность различий между группами определяли при $P < 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Государственный природный заповедник “Карадагский” (далее заповедник) расположен на юго-восточном побережье Крыма между поселками Коктебель, Курортное и Щебетовка. Разнообразие природных комплексов заповедника обусловлено его расположением на границе суши и моря, равнин и гор, на стыке умеренного и субтропического климатических поясов. Довольно длительное изучение лишайнофлоры заповедника позволило выявить более 300 видов лишайников [7, 17, 18]. Значительная доля эндемичных видов, наличие реликтовых растений, сохранившихся еще с доледниковой эпохи, свидетельствуют о высокой природоохранной ценности флоры заповедника. Заповедник включает в себя территорию палеовулкана, отличается многообразием почвообразующих пород — продуктов разрушения известняков, глинистых сланцев и вулканических пород.

Требовательность эпилитного вида дерматокарпона красноватого к сравнительно высокой влажности определило его предпочтительное местообитание в Долине роз, расположенной в заповеднике между хребтами Магнитный и Хоба-Тепе, в непосредственной близости от источника пресной воды и морской акватории. Фотография (рис. 1) дерматокарпона показывает типичный внешний облик этого вида лишайника, произрастающего на поверхности нависающей над родником скалы.

Таблица 1. Содержание тяжелых металлов в некоторых лишайниках Карадага (мг/кг с.м.)
Table 1. Content of heavy metals in several Karadag lichens (mg/kg d.w.)

	Дерматокарпон красноватый <i>Dermatocarpon miniatum</i>	Эверния сливовая <i>Evernia prunastri</i>	Кладония свернутая <i>Cladonia convoluta</i>	Кладония оленерогая <i>Cladonia rangiformis</i>
Al	1324 ± 132 ^d	320 ± 32 ^a	5205 ± 520 ^b	1774 ± 177 ^c
As	0.58 ± 0.07 ^a	0.64 ± 0.07 ^a	5.28 ± 0.53 ^b	1.07 ± 0.11 ^c
Cd	0.200 ± 0.023 ^c	0.150 ± 0.018 ^a	0.120 ± 0.015 ^{ab}	0.090 ± 0.013 ^b
Cr	0.76 ± 0.09 ^a	0.71 ± 0.08 ^a	7.81 ± 0.78 ^b	2.25 ± 0.23 ^c
Ni	1.34 ± 0.13 ^d	1.01 ± 0.10 ^a	12.86 ± 1.29 ^b	3.45 ± 0.35 ^c
Pb	1.93 ± 0.19 ^c	2.84 ± 0.28 ^a	9.28 ± 0.93 ^b	3.12 ± 0.31 ^a
Sn	0.110 ± 0.013 ^a	0.120 ± 0.015 ^a	0.060 ± 0.009 ^b	0.070 ± 0.011 ^b
Sr	15.04 ± 1.50 ^a	15.19 ± 1.52 ^a	37.31 ± 3.73 ^b	10.53 ± 1.05 ^c
V	6.60 ± 0.66 ^d	1.07 ± 0.11 ^a	13.89 ± 1.39 ^b	4.33 ± 0.43 ^c

Примечание. Значения в рядах с одинаковыми индексами статистически не различаются при $P > 0.05$.
 Note. Values in rows with similar indexes do not differ statistically at $P > 0.05$.

Тяжелые металлы

Данные элементного состава дерматокарпона выявили умеренные уровни накопления тяжелых металлов. Так, из табл. 1 видно, что по уровню накопления тяжелых металлов дерматокарпон сравнительно близок к эвернии сливовой. Содержание мышьяка, хрома, олова и стронция в этих лишайниках практически не различается, содержание кадмия, никеля в дерматокарпоне красноватом лишь незначительно превышает соответствующие концентрации в эвернии сливовой. В то же время отличительной особенностью дерматокарпона является более интенсивное накопление алюминия и ванадия по сравнению с эвернией сливовой и в полтора раза меньшее накопление свинца.

Эпигейные виды лишайников в этом отношении (кладония свернутая и кладония оленерогая) существенно больше аккумулируют тяжелые металлы (за исключением кадмия и олова): Al – в 1.3–3.9 раза; As – в 1.8–9.1; Cr – в 2.6–10.3; Ni – в 2.6–9.6; Pb – в 1.6–4.8; Sr – в 0.7–2.5; V – в 0.7–2.1. При этом кладония свернутая лидирует по способности накопления тяжелых металлов. Такие различия между исследованными видами лишайников могут быть связаны по крайней мере частично, с более интенсивным аккумулярованием пыли эпигейными видами: кладонией свернутой и кладонией оленерогой.

Макроэлементы

Что касается макроэлементов, то из 4 исследованных видов лишайников дерматокарпон красноватый выделяется необычно высоким содержанием калия, фосфора и натрия, превосходящим соответствующие показатели для эвернии сливовой, кладонии свернутой и кладонии оленерогой в 2.2–2.8, в 3.1–3.9 и в 2.3–4.8 раза соответственно (табл. 2).

Фоновый уровень фосфора в лишайниках принят 200–2000 мкг/кг с.м. [19], Содержание этого элемента в дерматокарпоне красноватом несколько превышает верхний фоновый уровень, что может быть связано с высоким содержанием фосфатов в скальных субстратах [19].

Уровень накопления калия в лишайниках морских побережий повышен в связи с интенсивным переносом элемента с морскими аэрозолями, что находится в хорошем соответствии с полученными данными по содержанию этого элемента в дерматокарпоне красноватом, составившим более 7000 мг/кг с. м. при фоновых значениях, равных 500–5000 мг/кг [19].

Таблица 2. Содержание макроэлементов в некоторых лишайниках Карадага (мг/кг с.м.)
Table 2. Content of macronutrients in several Karadag lichens (mg/kg d.w.)

	Дерматокарпон красноватый <i>Dermatocarpon miniatum</i>	Эверния сливовая <i>Evernia prunastri</i>	Кладония свернутая <i>Cladonia convoluta</i>	Кладония оленерогая <i>Cladonia rangiformis</i>
Ca	2628 ± 263	3726 ± 373	10028 ± 1003	4946 ± 495
K	7105 ± 711	2534 ± 253	3271 ± 327	2565 ± 256
Na	473 ± 47	207 ± 21	163 ± 16	99.0 ± 9.9
Mg	1964 ± 196	675 ± 67	2568 ± 257	1003 ± 100
P	2199 ± 220	608 ± 61	568 ± 57	701 ± 70

Примечание. Значения в рядах с одинаковыми индексами статистически не различаются при $P > 0.05$.
 Note. Values in rows with similar indexes do not differ statistically at $P > 0.05$.

Таблица 3. Содержание микроэлементов в некоторых лишайниках Карадага (мг/кг с.м.)
Table 3. Content of micronutrients in several Karadag lichens (mg/kg d.w.)

	Дерматокарпон красноватый <i>Dermatocarpon miniatum</i>	Эверния сливовая <i>Evernia prunastri</i>	Кладония свернутая <i>Cladonia convoluta</i>	Кладония оленерогая <i>Cladonia rangiformis</i>
Co	1.14 ± 0.11 ^c	0.23 ± 0.03 ^a	4.56 ± 0.46 ^b	1.11 ± 0.11 ^c
B	26.45 ± 2.65 ^c	3.76 ± 0.38 ^a	2.21 ± 0.22 ^b	2.31 ± 0.23 ^b
Cu	17.08 ± 1.71 ^c	3.74 ± 0.37 ^a	13.22 ± 1.32 ^b	4.52 ± 0.45 ^a
Fe	2793 ± 279 ^c	435 ± 44 ^a	12979 ± 1298 ^b	2646 ± 265 ^c
I	7.82 ± 0.78 ^c	10.89 ± 1.09 ^a	2.73 ± 0.27 ^b	2.44 ± 0.24 ^b
Li	1.07 ± 0.11 ^d	0.28 ± 0.03 ^a	6.51 ± 0.65 ^b	1.76 ± 0.18 ^c
Mn	125.0 ± 12.0 ^d	20.8 ± 2.1 ^a	328.0 ± 33.0 ^b	97.0 ± 9.7 ^c
Mo	0.200 ± 0.024 ^c	0.110 ± 0.013 ^a	0.290 ± 0.035 ^b	0.130 ± 0.015 ^a
Si	29.91 ± 2.99 ^a	29.08 ± 2.91 ^a	26.40 ± 2.64 ^a	29.31 ± 2.93 ^a
Zn	34.54 ± 3.45 ^b	23.85 ± 2.38 ^a	39.45 ± 3.94 ^b	20.38 ± 2.04 ^a

Примечание. Значения в рядах с одинаковыми индексами статистически не различаются при $P > 0.05$.
 Note. Values in rows with similar indexes do not differ statistically at $P > 0.05$.

Микроэлементы

Особый интерес представляют данные накопления микроэлементов дерматокарпоном красноватым. Данные табл. 3 свидетельствуют о необычно высокой способности этого вида лишайников накапливать бор, содержание которого превышает соответствующие показатели для других видов лишайников в 7–12 раз.

Известно, что извержение вулканов сопровождается значительным выбросом в окружающую среду бора, лития и селена. В связи с этим территории древних вулканов и прибрежные акватории морей и океанов, как правило, обогащены этими элементами. В прибрежных зонах значительная часть бора поступает в окружающую среду вместе с морскими аэрозолями. В меньшей степени бор освобождается при химическом и механическом выветривании осадочных пород (карбонатов) и в результате вулканической деятельности [20]. При извержении вулканов выделяется борная кислота и трифторид бора таким образом, что концентрация бора в воде в районах древних вулканов высокая [21]. Более того, при выделении бора для промышленных целей используют испарение морской воды закрытых водоемов [22]. Природное выветривание (химическое и механическое) является основным источником бора, поступающего в гидросферу [23]. При этом количество бора, поступающего в водные экосистемы, сильно варьирует в зависимости от особенностей геологии местности. Содержание бора в грунтовых водах Карадага соответствовало интервалу от 80 до 570 мкг/л [24].

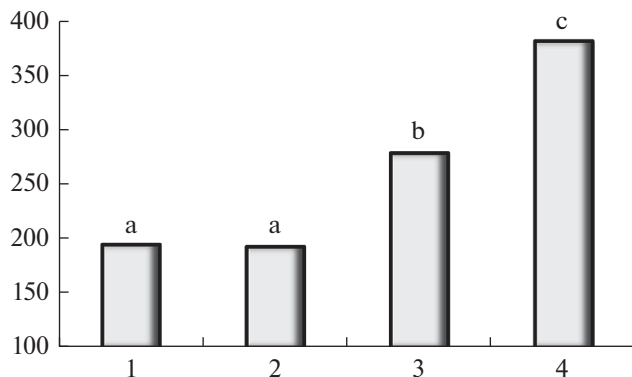


Рис. 2. Содержание селена в лишайниках.

По горизонтали: 1 – *Cladonia rangiformis*, 2 – *Cladonia convoluta*, 3 – *Evernia prunastri*, 4 – *Dermatocarpon miniatum*; по вертикали: содержание селена, мкг/кг с.м. Значения с одинаковыми индексами статистически не различаются в соответствии с тестом Дункана при $P < 0.05$.

Fig. 2. Selenium content in lichens.

X-axis: lichen species: 1 – *Cladonia rangiformis*, 2 – *Cladonia convoluta*, 3 – *Evernia prunastri*, 4 – *Dermatocarpon miniatum*; Y-axis: Se content, µg/kg d.w. Values with similar indexes are not statistically different according to Duncan test at $P \leq 0.05$.

Показательно, что из 6 исследованных источников 4 имели уровни бора, превышающие ПДК для питьевой воды (300 мкг/л); и только в роднике Лягушка, наиболее удаленном от моря, содержание бора достигало всего 80 мкг/л.

Следует отметить, что, по литературным данным, уровень бора в лишайниках крайне низок [19], и содержание в 17 мг/кг с.м., обнаруженное в лишайниках Нью-Мексико, рассматривалось как высокое [25]. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что дерматокарпон красноватый способен накапливать более 26 мг/кг с.м. этого микроэлемента. Результаты исследования показывают также, что дерматокарпон красноватый отличается высоким содержанием меди и йода, а также селена.

Селен, йод

Перенос йода и селена с поверхности моря в виде аэрозолей и летучих метилированных форм микроэлементов составляет важный источник этих природных антиоксидантов для растений прибрежных зон [26].

Как видно из данных рис. 2, уровни накопления селена снижались в ряду: дерматокарпон красноватый > эверния сливовая > кладония оленерогая = кладония свернутая. Очевидно, что аэрозольный перенос селена с поверхности моря играет более существенную роль для дерматокарпона красноватого и эвернии сливовой, чем для эпигейных видов лишайников. Интересно в связи с этим отметить, что среди родников Государственного природного заповедника “Карадагский” вода родника в Долине роз, где произрастает дерматокарпон красноватый, содержит наибольшее количество селена [24].

Так же как и для селена, более низкие уровни аккумуляирования йода были характерны для эпигейных видов лишайников (кладония свернутая и кладония оленерогая), в то время как уровни накопления йода дерматокарпоном красноватым были в 2.9–3.2 раза выше при максимальных концентрациях, установленных для эвернии сливовой. Накопление йода и селена указанными видами лишайников ранее не исследовалось и представляет интерес как с позиций физиологии лишайников, так и в отношении возможного вклада указанных элементов в общую биологическую активность лишайников.

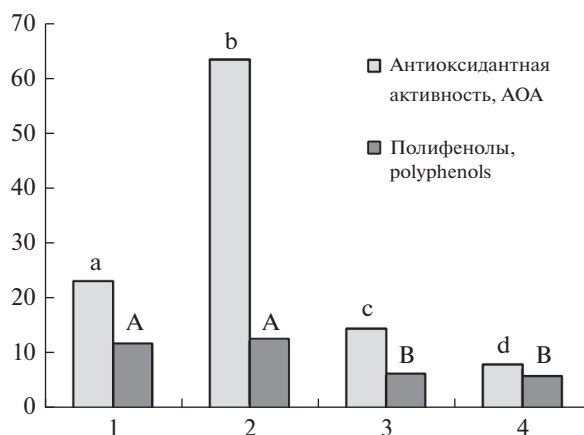


Рис. 3. Антиоксидантная активность и содержание полифенолов в лишайниках.

По горизонтали – вид лишайника: 1 – *Dermatocarpon miniatum*, 2 – *Evernia prunastri*, 3 – *Cladonia convoluta*, 4 – *Cladonia rangiformis*; по вертикали – антиоксидантная активность и содержание полифенолов, мг-экв ГК/г с.м. Значения с одинаковыми индексами статистически не различаются в соответствии с тестом Дункана при $P < 0.05$. Строчные буквы соответствуют данным для АОА, заглавные буквы – данным для полифенолов.

Fig. 3. Lichens antioxidant activity and phenolic content.

X-axis – lichen species: 1 – *Dermatocarpon miniatum*, 2 – *Evernia prunastri*, 3 – *Cladonia convoluta*, 4 – *Cladonia rangiformis*; Y-axis – antioxidant activity, polyphenol content, mg-eq GA/g d.w. Values with similar indexes are not statistically different according to Duncan test at $P \leq 0.05$. The lowercase letters refer to AOA values; capital letters refer to polyphenol content.

Антиоксиданты

Наиболее мощными природными антиоксидантами в растительном мире считаются полифенолы [27]. В данной работе образцы лишайников собирали весной – в начале лета, поскольку известно, что наибольшее количество полифенолов накапливается лишайниками именно в этот период [28]. Высокий антиоксидантный статус лишайников и высокие концентрации полифенолов, отмечаемые в ряде работ [28], могут быть непосредственно связаны с широкой экофизиологической пластичностью лишайников, позволяющей им выживать в различных экологических условиях, включая экстремальные уровни нагрузки. На содержание полифенолов в лишайниках влияют различные стрессовые факторы, в том числе интенсивность питания, повышенный уровень УФ-излучения, уровень озона в атмосфере [29], температура.

Как видно из данных рис. 3, уровень антиоксидантной активности и содержание полифенолов в дерматокарпоне красноватом достоверно выше, чем в кладонии оленерогой и кладонии свернутой, собранных на открытой местности с высоким уровнем инсоляции. С другой стороны, уровень антиоксидантной активности эпифитного лишайника эвернии сливовой оказался в 3 раза выше, чем содержание антиоксидантов в дерматокарпоне красноватом при одинаковом уровне полифенолов. Интересно в связи с этим отметить, что межвидовые вариации в накоплении полифенолов значительно ниже и для растений, чем соответствующие вариации в антиоксидантной активности. Так, для растений, собранных в Долине роз, коэффициент вариации в содержании полифенолов составил 10.0%, в то время как CV для показателя антиоксидантной активности достигал 34.6% (табл. 4). Представленные данные свидетельствуют о том, что как уровень антиоксидантной активности, так и содержание полифенолов в исследованных видах лишайников в целом значительно ниже, чем в наземных видах растений. Для дерматокарпона красноватого эти различия составили 1.8–8.2 и 1.6–2.8 раз соответственно.

Таблица 4. Показатели антиоксидантной активности (АОА) и содержания полифенолов в некоторых видах сосудистых растений Карадага (мг-экв ГК/г с.м)**Table 4.** Antioxidant activity (AOA) and polyphenol content in several Karadag vascular plants (mg-eq GA/g d.w.)

Наименование Species	Полифенолы Polyphenols	АОА
Зопник крымский <i>Phlomis taurica</i> Hartwiss ex Bunge	23.7 ± 1.1 ^b	42.3 ± 2.2 ^a
Лох узколистный <i>Elaeagnus angustifolia</i> L.	18.8 ± 0.9 ^a	44.6 ± 2.1 ^{ab}
Тутовник белый <i>Morus alba</i> L.	24.3 ± 1.0 ^{bc}	48.3 ± 2.0 ^b
Мачок желтый <i>Glaucium flavum</i> Crantz	22.0 ± 1.0 ^b	60.0 ± 3.1 ^c
Астрагал колючковый <i>Astragalus arnacantha</i> Bieb	26.9 ± 1.2 ^c	61.6 ± 3.2 ^c
Ежевика таврическая <i>Rubus tauricus</i> Schlecht	22.0 ± 1.0 ^b	65.5 ± 3.2 ^{cd}
Ломонос виноградолистный <i>Clematis vitalba</i> L.	24.3 ± 1.1 ^b	67.4 ± 3.1 ^{de}
Жасмин кустарниковый <i>Jasminum fruticans</i> L.	23.0 ± 1.1 ^b	73.4 ± 3.7 ^{ef}
Груша лохолистная <i>Pyrus elaeagnifolia</i> Pall.	24.7 ± 1.2 ^{bc}	76.2 ± 3.5 ^f
Репейник лекарственный <i>Agrimonia eupatoria</i> L.	26 ± 1.2 ^{cd}	98.0 ± 5.7 ^h
Кизил обыкновенный <i>Cornus mas</i> L.	28.6 ± 1.3 ^d	107.0 ± 7.8 ^h
Виноград культурный <i>Vitis vinifera</i> L.	27.7 ± 1.3 ^d	110.0 ± 7.5 ^{hg}
Зверобой продырявленный <i>Hypericum perforatum</i> L.	32.3 ± 1.5 ^e	125.0 ± 8.8 ^g
Фисташка туполистная <i>Pistacia mutica</i> Fisch. et Mey	27.5 ± 1.4 ^d	188.0 ± 10.5 ^j
M ± SD	25.0 ± 2.5	82.7 ± 28.6
Интервал концентраций Concentration range	18.8–32.3	42.3–188
CV, %	10.0	34.6

Примечание. Значения в столбцах с одинаковыми индексами статистически не различаются ($P > 0.05$).

Note. Values in columns with similar indexes do not differ statistically at $P > 0.05$.

Фотосинтетические пигменты

В литературе большое внимание уделяется уровню накопления фотосинтетических пигментов лишайниками, определяемому в первую очередь видом водоросли-симбионта. Отмечается, что эти показатели отражают разный уровень устойчивости к воздействию абиотических факторов, а также специфическую адаптацию данного вида для Карадага, расположенного в средиземноморской климатической зоне [18].

Фотобионтом дерматокарпона красноватого является зеленая водоросль *Hyalococcus dermatocarponis* [30, 31]. Данные рис. 4 свидетельствуют о том, что, несмотря на низкий уровень инсоляции в местообитании дерматокарпона, накопление в этом виде лишайника хлорофиллов *a* и *b* выше, чем в эпигейных видах — кладонии оленерогой и кладонии свернутой, произрастающих на открытой местности, в отличие от эвернии

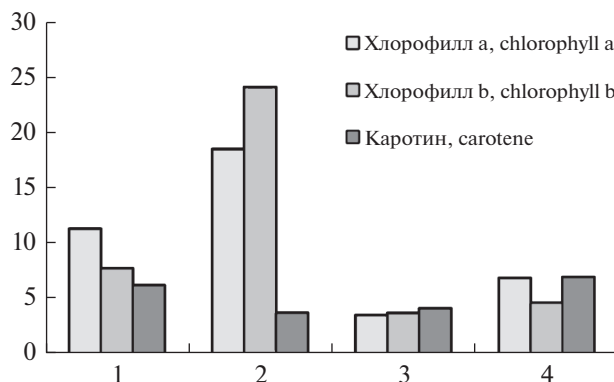


Рис. 4. Содержание фотосинтетических пигментов в лишайниках.

По горизонтали – 1 – *Dermatocarpon miniatum*, 2 – *Evernia prunastri*, 3 – *Cladonia convolute*, 4 – *Cladonia rangiformis*; по-вертикали – содержание фотосинтетических пигментов, мг/кг с.м.

Fig. 4. Lichens photosynthetic pigments

X-axis – 1 – *Dermatocarpon miniatum*, 2 – *Evernia prunastri*, 3 – *Cladonia convoluta*, 4 – *Cladonia rangiformis*; Y-axis – photosynthetic pigments content, mg/kg d.w.

сливовой, для которой характерны высокие уровни накопления хлорофилла. Что касается интенсивности биосинтеза каротиноидов, то дерматокарпон красноватый имеет сходные уровни каротина с кладонией оленерогой, превышающие соответствующие показатели для эвернии сливовой и кладонии свернутой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом выявленные особенности накопления макро- и микроэлементов, а также антиоксидантов *Dermatocarpon miniatum* (L.) W. Mann представляют собой первую биохимическую характеристику этого вида лишайников и позволяют выделить этот вид по сравнению с эпигейными видами лишайников (*Cladonia convoluta*, *Cladonia rangiformis*) и эпифитным лишайником *Evernia prunastri*, как индикатор повышенных концентраций в окружающей среде бора, меди, калия, фосфора и селена.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность к. б. н. О.А. Блюму за помощь в идентификации лишайников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nash T.H. III, Sommerfeld M.R. 1981. Elemental concentrations in lichens in the area of the Four Corners Power Plant, New Mexico. – Environ. Exp. Bot. 21: 153–162.
2. Nascimbene J., Thüs H., Marini L., Nimis P.L. 2007. Freshwater lichens in springs of the eastern Italian Alps: Floristics, ecology and potential for bioindication. – Ann. Limnol. Int. J. Lim. 43(4): 285–292.
<https://doi.org/10.1051/limn:2007006>
3. Crawford S.D. 2015. Lichens used in traditional medicine. – In: Lichen secondary metabolites: Bioactive properties and pharmaceutical potential. Springer, Cham. P. 27–80.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-13374-4_2
4. Wang L.S., Qian Z.G. 2013. Illustrated medicinal lichens of China. Yunnan kejichu ban she, China. 176 p.
5. Aslan A., Güllüce M., Sökmen M., Özkan H. 2008. Antioxidant and Antimicrobial Properties of the Lichens *Cladonia foliacea*, *Dermatocarpon miniatum*, *Evernia divaricata*, *Evernia prunastri*, and

- Neofuscella pulla*. — Pharmac. Biol. 44(4): 247–252
<https://doi.org/10.1080/13880200600713808>
6. Окснер А.М. 1956. Флора лишайников Украины. Київ.1; 495 с.
 7. Копачевская Е.Г. 1986. Лихенофлора Крыма и ее анализ. Киев.295 с.
 8. Poelt J., Vězda A. 1981. Bestimmungsschlüssel europäischer Flechten. Ergänzungsheft II. — Bibliotheca Lichenologica 16. 390 p.
 9. Purvis O.W., Coppins B.J., Hawksworth D.L., James P.W., Moore D.M. 1993. The Lichen Flora of Great Britain and Ireland. London. 710 p.
 10. Dobson F. 2000. Lichens: An Illustrated Guide to the British and Irish species. Slough, England. 326 p.
 11. Alfthan G.A. 1984. A micromethod for the determination of selenium in tissues and biological fluids by single-test-tube fluorimetry. — Anal. Chim. Acta. 65: 187–194.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)85199-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)85199-5)
 12. Голубкина Н.А., Кекина Е.Г., Молчанова А.В., Антошкина М.С., Надежкин С.М., Солдатенко А.В. 2018. Антиоксиданты растений и методы их определения. М. 48 с.
 13. Максимова Т.В., Никулина И.Н., Пахомов В.П., Шкарина Е.И., Чумакова З.В., Арзамасцев А.П. 2001. Способ определения антиокислительной активности: Пат РФ 2170930 С1, № 2000111126/14; Заявл. 05.05.2000; Опубл. 20.07.2001.
 14. Srivastava S., Adholeya A., Conlan X.A., Cahill D.M. 2015. Acidic potassium permanganate chemiluminescence for the determination of antioxidant potential in three cultivars of *Ocimum basilicum*. — Plant Foods Hum. Nutr. 71(1): 72–80.
<https://doi.org/10.1007/s11130-016-0527-8>
 15. Zhang X., Zarbi H. 2008. Chemopreventive doses of methylselenocysteine alter circadian rhythm in rat mammary tissue. — Cancer Prev. Res (Phila). 1(2): 119–127.
<https://doi.org/10.1158/1940-6207.CAPR-08-0036>
 16. Dere Ş., Günes T., Sivaci R. 1998. Spectrophotometric determination of chlorophyll a, b and total carotenoid contents of some algae species using different solvents. — Turk. J. Bot. 22(1): 13–17.
<http://journals.tubitak.gov.tr/botany/issues/bot-98-22-1/bot-22-1-3-96040.pdf>
 17. Khodosovtsev A.Y. 2003. An annotated list of the lichen forming fungi of the Karadag Natural Reserve. News of Biosphere Reserve Askania-Nova 5: 31–43.
 18. Voytsekhovich A., Beck A. 2016. Lichen photobionts of the rocky outcrops of Karadag massif (Crimean Peninsula). — Symbiosis. 68(1–3): 9–24.
<https://doi.org/10.1007/s13199-015-0346-y>
 19. Nieboer E., Richardson D.H.S., Tomassini F.D. 1978. Mineral uptake and release by lichens: An overview. — The Bryologist. 81(2): 226–246. <https://www.jstor.org/stable/3242185>
 20. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical document — Boron. <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-boron.html>
 21. Drinking Water Health Advisory for Boron. 2008. Washington. 53 p.
https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-09/documents/drinking_water_health_advisory_for_boron.pdf
 22. Durocher N.L. 1969. Preliminary air pollution survey of boron and its compounds. A literature review prepared under Contract No. PH 22-68-25, Public Health Service, National Air Pollution Control Administration, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Raleigh, NC.
 23. Butterwick L., De Oude N., Raymond K. 1989. Safety assessment of boron in aquatic and terrestrial environments. — Ecotoxicol. Env. Safety. 17(3): 339–371.
[https://doi.org/10.1016/0147-6513\(89\)90055-9](https://doi.org/10.1016/0147-6513(89)90055-9)
 24. Голубкина Н.А., Лапченко В.А. 2018. Химический и элементный состав грунтовых вод Карадагского природного заповедника. Микроэлементы в медицине.4:20–30.
 25. Nash T.H. 1996. Lichen Biology, 2nd ed. Cambridge, UK. 303 p.
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511790478>
 26. Winkel L.H.E., Vriens B., Jones G.D., Schneider L.S., Pilon-Smits E., Bañuelos G.S. 2015. Selenium Cycling Across Soil-Plant-Atmosphere Interfaces: A Critical Review. — Nutrients. 7(6): 4199–4239.
<https://doi.org/10.3390/nu7064199>
 27. Kasote D.M., Katyare S.S., Hegde M.V., Bae H. 2015. Significance of Antioxidant Potential of Plants and its Relevance to Therapeutic Applications. — Int. J. Biol. Sci. 11(8): 982–991.
<https://doi.org/10.7150/ijbs.12096>
 28. Aoussar N., Rhallabi N., Mhand R.A., Manzali R., Bouksaim M., Douira A., Mellouki F. 2018. Seasonal variation of antioxidant activity and phenolic content of *Pseudevernia furfuracea*, *Evernia prunastri* and *Ramalina farinacea* from Morocco. — J. Saudi Soc. Agr. Sci. In press.
<https://doi.org/10.1016/j.jssas.2018.03.004>
 29. Peltonen P., Vapaavuori E., Julkunen-Tiitto R. 2005. Accumulation of phenolic compounds in birch leaves is changed by elevated carbon dioxide and ozone. — Global Change Biol. 11(8): 1305–1324.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2005.00979.x>
 30. Stocker-Wörgötter E., Türk R. 1989. The Resynthesis of Thalli of *Dermatocarpon miniatum* under Laboratory Conditions. — Symbiosis. 7: 37–50.

31. Fontaine K.M., Beck A., Stocker-Wörgötter E., Piercey-Normore M.D. 2012. Photobiont Relationships and Phylogenetic History of *Dermatocarpon luridum* var. *luridum* and Related *Dermatocarpon* Species — Plants. 1(2): 39–60.
<https://doi.org/10.3390/plants1020039>

Macro- and Micronutrient and Antioxidant Content in Lichen *Dermatocarpon miniatum* (Verrucariaceae)

N. A. Golubkina^{a,*}, V. A. Lapchenko^b, E. V. Lapchenko^b

^aFederal scientific center of vegetable production, VNISSOK, Moscow region, Russia

^bVyasemsky Karadag scientific station, Nation reserve of RAS, Crimea, Russia

*e-mail: segolubkina45@gmail.com

Abstract—The paper presents the results of the research on accumulation of macro- and micronutrients and antioxidants by *Dermatocarpon miniatum* (L.) W. Mann. Obtained information was compared with the appropriate data on *Cladonia convoluta*, *C. rangiformis* and *Evernia prunastri* and some vascular plants of Karadag State Nature Reserve. The ability of *Dermatocarpon miniatum* to accumulate higher levels of B, Cu, K, P, I and Se (23–30; 15–19; 6300–7900; 1900–2400, 7–9 и 0.30–0.45 mg/kg d.w. respectively) was observed for the first time. Higher antioxidant activity of *Dermatocarpon miniatum* as compared to *Cladonia rangiformis* and *C. convolute* was shown. Polyphenol content in all studied lichen species including *Dermatocarpon miniatum* had low variability and was 1.6–2.8 times lower than in vascular plants of the same habitat. In lichens concentration of photosynthetic pigments was decreasing as follows: *Evernia prunastri* > *Dermatocarpon miniatum* > *Cladonia rangiformis* > *C. convolutae*. The obtained results open up new possibilities for the use of *Dermatocarpon miniatum* in traditional medicine and ecological monitoring.

Keywords: *Dermatocarpon miniatum*, lichens, vascular plants, elemental composition, antioxidants

ACKNOWLEDGMENTS

The authors express deep gratitude Ph.Dr. O. A. Blum for help in the identification of lichen.

REFERENCES

1. Nash T.H. III, Sommerfeld M.R. 1981. Elemental concentrations in lichens in the area of the Four Corners Power Plant, New Mexico. — Environ. Exp. Bot. 21: 153–162.
2. Nascimbene J., Thüs H., Marini L., Nimis P.L. 2007. Freshwater lichens in springs of the eastern Italian Alps: Floristics, ecology and potential for bioindication. — Ann. Limnol. — Int. J. Lim. 43(4): 285–292. <https://doi.org/10.1051/limn:2007006>
3. Crawford S.D. 2015. Lichens used in traditional medicine. — In: Lichen secondary metabolites: Bioactive properties and pharmaceutical potential. Springer Switzerland P. 27–80.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-13374-4_2
4. Wang L.S., Qian Z.G. 2013. Illustrated medicinal lichens of China. Yunnan kejichu ban she, China. 176 p.
5. Aslan A., Güllüce M., Sökmen M., Özkan H. 2008. Antioxidant and Antimicrobial Properties of the Lichens *Cladonia foliacea*, *Dermatocarpon miniatum*, *Evernia divaricata*, *Evernia prunastri*, and *Neofuscella pulla*. — Pharmac. Biol. 44(4): 247–252 <https://doi.org/10.1080/13880200600713808>
6. Oxner A.M. 1956. Flora lishainikyv Ukrainy [Lichen flora of Ukraine]. Kiev. 495 p. (In Ukrainian)
7. Kopchaevskaya H.G. 1986. Likhenoflora Kryma i ee analiz [Crimean lichen flora and its analysis]. Kiev. 295 p. (In Russian)
8. Poelt J., Vězda A. 1981. Bestimmungsschlüssel europäischer Flechten. Ergänzungsheft II. — Bibliotheca Lichenologica 16. 390 p.
9. Purvis O.W., Coppins B.J., Hawksworth D.L., James P.W., Moore D.M. 1992. The Lichen Flora of Great Britain and Ireland. London. 710 p.
10. Dobson F. 2000. Lichens: An Illustrated Guide to the British and Irish species. Slough, England. 326 p.

11. Alfthan G.A. 1984. A micromethod for the determination of selenium in tissues and biological fluids by single-test-tube fluorimetry. — *Anal. Chim. Acta.* 65: 187–194.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)85199-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)85199-5)
12. Golubkina N.A., Kekina Ye.G., Molchanova A.V., Antoshkina M.S., Nadezhkin S.M. 2018. Antioksidanty rasteniy i metody ikh oprdeleniya [Antioxidants in plants and methods for their determination]. Moscow. 48 p.
13. Maximova T.V., Nikulina I.N., Pakhomov V.P., Shrakina H.I., Chumakova Z.V., Arzamastsev A.P. 2001. Sposob opredeleniya antioksidatnoy aktivnosti [Method for determination of antioxidant activity]. RF Pat. 2170930 C1. Moscow. (In Russian)
14. Srivastava S., Adholeya A., Conlan X.A., Cahill D.M. 2016. Acidic potassium permanganate chemiluminescence for the determination of antioxidant potential in three cultivars of *Ocimum basilicum*. — *Plant Foods Hum. Nutr.* 71(1): 72–80. <https://doi.org/10.1007/s11130-016-0527-8>
15. Zhang X., Zarbl H. 2008. Chemopreventive doses of methylselenocysteine alter circadian rhythm in rat mammary tissue. — *Cancer Prev. Res (Phila.)* 1(2): 119–127.
<https://doi.org/10.1158/1940-6207.CAPR-08-0036>
16. Dere Ş., Günes T., Sivaci R. 1998. Spectrophotometric determination of chlorophyll a, b and total carotenoid contents of some algae species using different solvents. — *Turk. J. Bot.* 22(1): 13–17.
<http://journals.tubitak.gov.tr/botany/issues/bot-98-22-1/bot-22-1-3-96040.pdf>
17. Khodosovtsev A.Y. 2003. An annotated list of the lichen forming fungi of the Karadag Natural Reserve. — *Science Bulletin "Askania-Nova"*. 5: 31–43.
18. Voytsekhovich A., Beck A. 2016. Lichen photobionts of the rocky outcrops of Karadag massif (Crimean Peninsula). — *Symbiosis*. 68(1-3): 9–24.
<https://doi.org/10.1007/s13199-015-0346-y>
19. Nieboer E., Richardson D.H.S., Tomassini F.D. 1978. Mineral uptake and release by lichens: An overview. — *The Bryologist*. 81(2): 226–246. <https://www.jstor.org/stable/3242185>
20. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical document – Boron. <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-boron.html>
21. Drinking Water Health Advisory for Boron. 2008. Washington. 53 p.
https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-09/documents/drinking_water_health_advisory_for_boron.pdf
22. Durocher N.L. 1969. Preliminary air pollution survey of boron and its compounds. A literature review prepared under Contract No. PH 22-68-25, Public Health Service, National Air Pollution Control Administration, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Raleigh, NC.
23. Butterwick L., de Oude N., Raymond K. 1989. Safety assessment of boron in aquatic and terrestrial environments. — *Ecotoxicol. Env. Safety*. 17(3): 339–371.
[https://doi.org/10.1016/0147-6513\(89\)90055-9](https://doi.org/10.1016/0147-6513(89)90055-9)
24. Golubkina N.A., Lapchenko V.A. 2018. Chemical and element composition of groundwater in Karadag nature reserve. — *Trace elements in medicine*. 19(4): 20–30. (In Russian)
[http://journal.microelements.ru/trace_elements_in_medicine/2018_4/20_19\(4\)_2018.pdf](http://journal.microelements.ru/trace_elements_in_medicine/2018_4/20_19(4)_2018.pdf)
25. Nash T.H. 1996. Lichen Biology, 2nd ed. Cambridge, UK. 303 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511790478>
26. Winkel L.H.E., Vriens B., Jones G.D., Schneider L.S., Pilon-Smits E., Bañuelos G.S. 2015. Selenium Cycling Across Soil-Plant-Atmosphere Interfaces: A Critical Review. — *Nutrients*. 7(6): 4199–4239.
<https://doi.org/10.3390/nu7064199>
27. Kasote D.M., Katyare S.S., Hegde M.V., Bae H. 2015. Significance of Antioxidant Potential of Plants and its Relevance to Therapeutic Applications. — *Int. J. Biol. Sci.* 11(8): 982–991.
<https://doi.org/10.7150/ijbs.12096>
28. Aoussar N., Rhallabi N., Mhand R.A., Manzali R., Bouksaim M., Douira A., Mellouki F. 2018. Seasonal variation of antioxidant activity and phenolic content of *Pseudevernia furfuracea*, *Evernia prunastri* and *Ramalina farinacea* from Morocco. — *J. Saudi Soc. Agr. Sci.* In press.
<https://doi.org/10.1016/j.jssas.2018.03.004>
29. Peltonen P., Vapaavuori E., Julkunen-Tiitto R. 2005. Accumulation of phenolic compounds in birch leaves is changed by elevated carbon dioxide and ozone. — *Global Change Biol.* 11(8): 1305–1324.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2005.00979.x>
30. Stocker-Wörgöter E., Türk R. 1989. The Resynthesis of thalli of *Dermatocarpon miniatum* under Laboratory Conditions. — *Symbiosis*. 7: 37–50.
31. Fontaine K.M., Beck A., Stocker-Wörgöter E., Piercey-Normore M.D. 2012. Photobiont relationships and phylogenetic history of *Dermatocarpon luridum* var. *luridum* and related *Dermatocarpon* species. — *Plants*. 1(2): 39–60.
<https://doi.org/10.3390/plants1020039>